PCT

世界知的所有権機関 国際事務局 特許条約に基づいて公開された国際の顧



(51) 国際特許分類6

A01N 43/80, 43/70, 47/30, 43/88, 37/40

(11) 国際公開番号

WO98/28981

(43) 国際公開日

1998年7月9日(09.07.98)

(21) 国際出願番号

PCT/JP97/04816

A1

JP

.

(22) 国際出願日

1997年12月25日(25.12.97)

(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) 優先権データ

特願平8/360067

1996年12月27日(27.12.96)

添付公開書類

国際調查報告書

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本曹遠株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)[JP/JP]

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

古口正已(KOGUCHI, Masami)[JP/JP]

高橋明裕(TAKAHASHI, Akihiro)[JP/JP]

山田茂雄(YAMADA, Shigeo)[JP/JP]

川名 貴(KAWANA, Takashi)[JP/JP]

〒250-02 神奈川県小田原市高田345

日本曹違株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人

東海裕作(TOKAI, Yusaku)

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)

(54)Title: HERBICIDAL COMPOSITION

(54)発明の名称 除草性組成物

(57) Abstract

A herbicidal composition comprising a pyrazole compound represented by general formula (I) and a photosynthesis inhibitor such as atrazine or isoproturon wherein R¹ and R² each independently represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, etc.; M and L each independently represents hydrogen, halogeno, C₁₋₆ alkyl, C₁₋₆ alkoxy, SO₂ R³ (where R³ represents C₁₋₆ alkyl), etc.; Z represents a five- or six-

$$R^{1} - N = R^{2}$$

$$R^{2} - N = R^{2}$$

$$(1)$$

membered (un)saturated heterocycle; and R⁴ represents hydrogen, a group represented by CH₂Ar or SO₂Ar (where Ar represents optionally substituted phenyl), etc.

(57) 要約

式[1]

$$R^{1} - N = R^{2}$$

〔式中、 R^1 , R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または C_{1-6} アルキル基などを表し、M, L は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 SO_2 R^3 (R^3 は、 C_{1-6} アルキル基を表す。)などを表し、Z は、5 乃至 6 員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基を表し、 R^4 は、水素原子、 CH_2 Arまたは SO_2 Arで表される基(Arは、置換基を有してもよいフェニル基を表す。)などを表す。〕

で表されるピラゾール化合物と、アトラジン、イソプロツロンなどの光合成阻害 剤とを含有する除草剤組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

WO 98/28981

明 細 書

除草性組成物

技術分野:

本発明は、2種の除草剤を混合することによって、それらの個々の除草剤の加 算的効果のみならず相乗効果を示す除草性組成物に関する。

背景技術:

長年にわたる除草剤の研究開発の中から多種多様な薬剤が実用化され、これら除草剤は、雑草防除作業の省力化や農園芸用作物の生産性向上に寄与してきた。 しかし、今日においても、より優れた除草特性を有する新規薬剤の開発が要望されている。

本発明除草性組成物の一つの活性成分であるピラゾール化合物は、WO96/26206号公報、WO97/41105号公報およびWO97/41118号公報に記載されている。

$$\begin{array}{c|c}
R^4 0 & 0 & M & Z \\
R^1 - N & & & & \\
N = & & & & \\
R^2 & & & & & \\
\end{array}$$
[I - 1]

[式中、 R^1 , R^2 は、それぞれ独立して、水素原子, C_{1-6} アルキル基などを表し、M, L は、それぞれ独立して、水素原子,ハロゲン原子, C_{1-6} アルキル基, C_{1-6} アルコキシ基, SO_2 R^3 (R^3 は、 C_{1-6} アルキル基を表す。)などを表し、Z は、S 乃至 6 員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基を表し、 R^4 は、水素原子または SO_2 A r で表される基などを表す。)

これらの化合物は、トウモロコシ、小麦などに安全で、それ自体で優れた除草効果を有するが、これら化合物の除草効果を、さらに増大すべく研究を行った。本発明は、トウモロコシ、小麦に安全で、かつ低薬量で、1年草雑草から多年草雑草まで完全に防除できる除草性組成物を提供することを目的とする。

発明の開示:

本発明者らは、後記の式 [I] で表される化合物に、従来から使用されているアトラジン、イソプロツロン、シアナジン、クロロトルロン、ベンタゾンおよびアイオキシニルなどの光合成阻害剤の1種もしくは2種以上を所定の割合で配合すると、それぞれの除草効果が単に相加的に得られるのみならず、相乗的殺草効果が現れることを見出した。すなわち、2種の薬剤の混用により、各単剤で得られた適用範囲を越えて殺草幅が拡大されると同時に殺草効果の完成の早期化が達成され、さらに単品使用薬量より低薬量で十分な効果を発揮するとともに、トウモロコシ、小麦に対する安全性も確保され、1回の処理で十分な除草効果を発揮することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、式[1]

$$R^{1} - N = R^{2}$$

[式中、 R^1 , R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルケニル基を表し、M. Lは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 SR^3 、 SOR^3 、 SO_2 R^3 (R^3 は、 C_{1-6} アルキル基を表す。)、シアノ基またはニトロ基を表し、Z は、S 乃至 6 員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基を表し、 R^4 は、水素原子、C H₂ A r, C H₂ C O A r またはS O A r で表される基(A r は、置換基を有

してもよいフェニル基を表す。)を表す。]

で表されるピラゾール化合物と、光合成阻害剤とを含有することを特徴とする除草剤組成物である。

発明を実施するための最良の形態:

本発明組成物は、各成分の相対的活性にもよるが、一般的には、光合成阻害剤 1 重量部当り、上記式 [I] で表される化合物を、0.001~50重量部、好ましくは、0.001~10重量部含んでいる。

本発明組成物の一つの活性成分は、式[1]で表される化合物である。

式 [I] において、 R^- 、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、Sec- ブチル、t- ブチル基などの C_{1-6} アルキル基、または、1- プロペニル、2- プロペニル、1- ブテニル、2- ブテニル、3- ブテニル基などの C_{1-6} アルケニル基を表す。

M. Lは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素、塩素、臭素、沃素などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 $sec-ブチル、t-ブチル基などのC_{1-G}$ アルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ基などの C_{1-G} アルコキシ基、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ基などの SR^3 で表される基、メチルスルフェニル、エチルスルフェニル、プロピルスルフェニル基などの SOR^3 で表される基、メチルスルホニル、プロピルスルホニル基などの SO_2 R^3 で表される基(R^3 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 $sec-ブチル、t-ブチル基などの<math>C_{1-G}$ アルキル基を表す。)、シアノ基またはニトロ基を表す。MとLの置換位置は 2 位または 4 位がより好ましい。

Zは、5乃至6員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基を表す。 Zで表される5 員不飽和ヘテロ環基としては、2-フリル、3-フリル、2-チエニル、3-チエニル、2-ピロリル、3-ピロリル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、4-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、

また、6 員不飽和ヘテロ環基としては、2-ピリジル, 3-ピリジル, 4-ピリジル, 2-ピラジニル, 3-ピラジニル, 2-ピリミジニル, 4-ピリミジニル, 5-ピリミジニル, 3-ピリダジニル, 4-ピリダジニル, 1, 2, 4-トリアジン-2-イル, 1, 2, 4-トリアジン-5-イル, 1, 2, 4-トリアジン-3-イル, 1, 2, 4-トリアジン-6-イル, 1, 2, 4, 5-テトラジン-3-イル

さらに、飽和の 5 員または 6 員へテロ環基としては、 2 ーテトラヒドロフラニル、 3 ーテトラヒドロフラニル、 2 ーテトラヒドロチエニル、 3 ーテトラヒドロチオピランー 3 ーイル、 テトラヒドロチオピランー 4 ーイル、 テトラヒドロチオピランー 4 ーイル、 1、 3 ージチアンー 2 ーイル、 1、 3 ージチオランー 2 ーイル、 1、 3 ージチオランー 2 ーイル、 1、 3 ージチオランー 4 ーイル、 1、 3 ージチオランー 2 ーイル、 1、 3 ージナオランー 4 ーイル、 5、 6 ージヒドロー 4 Hー1、 3 ーチアジンー 2 ーイル、 1、 3 ーオキサチオランー 2 ーイル、 1、 3 ーオキサチアンー 2 ーイル、 1 ーピロリジニル、 2 ーピロリジニル、 3 ーイソオキサゾリジニル、 4 ーイソオキサゾリジニル、 5 ーイソオキサゾリジニル、 3 ーイソチアゾリジニル、 4 ーピロリジニル、 5 ーピロリジニル、 5 ーイソチアゾリジニル、 3 ーピロリジニル、 5 ーピロリジニル・ 5 ー

オキゾリジニル、2-チアゾリジニル、4-チアゾリジニル、5-チアゾリジニ ル、2-イミダゾリジニル、4-イミダゾリジニル、1、2、4-オキサジアゾ リジンー3ーイル、1、2、4ーオキサジアゾリジン-5ーイル、1、3、4-オキサジアゾリジン-2-イル、1、3、4-オキサジアゾリジン-5-イル、 1. 2. 4 - チアイジアゾリジン-3 - イル、1、2、4 - チアイジアゾリジン -5 - 4 -1, 1, 3, 4 - 4 -4 -5 -7 -7 -7 -7 -1, 1, 3, 4 - 4 -7 -7 -7ゾリジン-5-イル、1、3、4-トリアゾリジン-2-イル、2、3-ジヒド ランー3ーイル、2、3ージヒドロチエンー2ーイル、2、3ージヒドロチエン ーイル、2、3ーピロリンー2ーイル、2、3ーピロリンー3ーイル、2、4ー ピロリン-2-イル、2、4-ピロリン-3-イル、2、3-イソオキサゾリン - 3 - イル、 3 、 4 - イソオキサゾリン- 3 - イル、 4 、 5 - イソオキサゾリン -3-イル、2、3-イソオキサゾリン-4-イル、3、4-イソオキサゾリン -4-イル、4、5-イソオキサゾリン-4-イル、2、3-イソオキサゾリン -5-イル、3、4-イソオキサゾリン-5-イル、4、5-イソオキサゾリン -5-イル、2、3-イソチアゾリン-3-イル、3、4-イソチアゾリン-3 ーイル, 4, 5ーイソチアゾリンー3ーイル, 2, 3ーイソチアゾリンー4ーイ ル、3、4 - イソチアゾリン - 4 - イル、4、5 - イソチアゾリン - 4 - イル、 5-イソチアゾリン-5-イル、2、3-ジヒドロピラゾール-1-イル、2、 3 - ジヒドロピラゾールー 2 - イル、 2、 3 - ジヒドロピラゾールー 3 - イル、 2. 3 - ジヒドロピラゾール - 4 - イル. 2. 3 - ジヒドロピラゾール - 5 - ィ ル、3、4-ジヒドロピラゾール-1-イル、3、4-ジヒドロピラゾール-2 ーイル、3、4ージヒドロピラゾールー3ーイル、3、4ージヒドロピラゾール - 4 - イル、 3、 4 - ジヒドロピラゾール-5-イル、 4、 5 - ジヒドロピラゾ ールー1ーイル、4、5ージヒドロピラゾールー2ーイル、4、5ージヒドロピ ラゾールー3ーイル、4、5ージヒドロピラゾールー4ーイル、4、5ージヒド ロピラゾールー5ーイル、2、3ージヒドロオキサゾールー2ーイル、2、3ー

ジヒドロオキサゾールー 3 ーイル、 2 、 3 ージヒドロオキサゾールー 4 ーイル、 2 、 3 ージヒドロオキサゾールー 5 ーイル、 4 、 5 ージヒドロオキサゾールー 2 ーイル、 4 、 5 ージヒドロオキサゾールー 3 ーイル、 4 、 5 ージヒドロオキサゾールー 4 ーイル、 4 、 4 ・ 4

R¹ は、水素原子、CH₂ Ar、CH₂ COArまたはSO₂ Arで表される基を表す。ここで、Arは、ベンゼン環の任意の位置に、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、メチル基などのC₁₋₄ アルキル基、メトキシ基などのC₁₋₄ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などの置換基を有していてもよいフェニル基を表す。例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、p-メチルフェニル基などがある。

式[I]で表される化合物は、それ自体単独でも優れた除草活性を有する。特に、トウモロコシ、小麦に薬害が少なく、エノコログサ類、メヒシバ、エンバク、イチビ、イヌビユなどの雑草に優れた殺草効力を有する。

本発明組成物に使用することができる、式[I]で表される化合物の代表例を 第1表および第2表に示す。なお、表中のZの欄の略号A~Dは、第3表に掲げ るヘテロ環基のいずれかを表す。 WO 98/28981

第 1 表

$$R^{1} - N \longrightarrow R^{2}$$

11. A 41. et et	2.1	D."				4 41 44
化合物番号	R ¹	R²	L	M	Z	物性値*
I- I	CH a	H	C 1	Cl	A	[219-224]
1- 2	CH ₃	H	C1	SO ₂ CH ₃	A	[239-241]
1- 3	CH ₃	CH3	CI	CI	A	[140-142]
1- 4	CH ₃	CH3	CI	SO ₂ CH ₃	A	powder
1- 5	C ₂ H ₅	H	CI	C1	A	[174-178]
I - 6	C 2 H 5	H	CI	SO ₂ CH ₃	A	[230-233]
1- 7	C 2 H 5	CH ₃	CI	Cl	A	powder
1- 8	C ₂ H ₅	CH3	CI	SO ₂ CH ₃	A	
I - 9	CH3	Н	Cl	C 1	В	_
I - 10	CH ₃	Н	CI	SO ₂ CH ₃	В	
I- 11	СНз	CH ₃	Cl	C1	В	
I- 12	CH ₃	CH ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	В	
I- 13	C 2 H 5	H	CI	Cl	В	[125-129]
l- 14	C ₂ H ₅	Н	C1	SO ₂ CH ₃	В	powder
1- 15	C2H5	CH ₃	Cl	C1	В	-
I - 16	C 2 H 5	CH3	Cl	SO ₂ CH ₃	В	
I - 17	СНз	Н	CI	C1	С	
I - 18	СНз	Н	Cl	SO ₂ CH ₃	С	[251-252]
I- 19	CH ₃	Н	СНз	C 1	A	[180-181]
1- 20	СНз	Н	CH ₃	SO ₂ CH ₃	٨	[201-204]

* []は、融点℃を示す。以下同様。

第 1 表(続き)

化合物番号	R 1	R²	L	М	Z	物 性 値*
I- 21	СНз	CH3	CH _a	C1	A	
1- 22	CH3	CH ₃	СНз	SO ₂ CH ₃	Α	[137-139]
I - 23	C 2 H 5	Н	СНз	Cl	A	
1 - 24	C 2 H 5	Н	CH ₃	SO ₂ CH ₃	Α	[186-189]
1 - 25	C 2 H 5	CH 3	CH3	CI	A	
1 - 26	C ₂ H ₅	CH 3	CH3	SO ₂ CH ₃	٨	
l- 27	CH ₃	Н	CH3	CI	В	
I - 28	CH3	Н	CH3	SO ₂ CII ₃	В	
I - 29	СНз	CH ₃	СНз	CI	В	
I - 30	CH ₃	CH 3	CH3	SO ₂ CH ₃	В	
I - 31	C ₂ H ₅	Н	CH ₃	Cl	В	
1 - 32	C 2 H 5	Н	CH ₃	SO ₂ CII ₃	В	
1 - 33	Cella	CH3	CH ₃	C1	В	
1- 34	C 2 H 5	CH ₃	CH ₃	SO ₂ CH ₃	В	
1 - 35	СНз	Н	CH ₃	CI	D	
1- 36	CH ₃	Н	CH3	SO ₂ CH ₃	С	
1- 37	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C1	С	
I- 38	C ₂ H ₅	Н	CH ₃	SO ₂ CH ₃	С	
1- 39	CH ₃	Н	CH ₃	SO ₂ Cll ₃	D	
I- 40	C ₂ H ₅	Н	CH ₃	SO ₂ CH ₃	D	
I- 41	CH ₃	Н	ОСН з	Cl	A	[138-140]
I- 42	СНз	Н	OCH _a	SO ₂ CH ₃	A	[225-227]
1- 43	CH 3	CH ₃	ОСНз	Cl	A	
I- 44	CH ₃	CH ₃	ОСНз	SO ₂ CH ₃	A	
I- 45	C 2 H 5	Н	ОСНз	C1	A	[159-161]
I- 46	C 2 H 5	Н	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	A	[194-196]

第 1 表(続き)

化合物番号	R'	R²	L	М	Z	物 性 値*
I - 47	C ₂ H ₅	CH3	OCH3	Cl	A	
1- 48	C ₂ H ₅	СНз	OCH3	SO ₂ CH ₃	Α	
1- 49	СНз	Н	ОСНз	CI	В	
I- 50	CH3	Н	ОСНа	SO ₂ CH ₃	В	
I- 51	CH3	CH ₃	ОСНз	C 1	В	
1- 52	СНз	CH ₃	ОСНз	SO ₂ CH ₃	В	
1- 53	C ₂ H ₅	Н	ОСНз	C 1	В	
I- 54	C 2 H 5	Н	ОСНз	SO ₂ CH ₃	В	
I - 55	C ₂ H ₅	СНз	OCH _a	C1	В	
I - 56	C ₂ H ₅	СНз	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	В	
I- 57	CH ₃	Н	ОСНа	C 1	С	
I- 58	СНз	Н	ОСНз	SO ₂ CH ₃	С	
1- 59	C ₂ H _â	CH ₃	ОСНа	Cl	С	
I- 60	Calla	CH ₃	ОСНа	SO ₂ CH ₃	С	
I- 61	СНз	Н	C 1	ОСН з	A	[175-176]
1- 62	CH ₃	Н	CI	ОСНз	С	
1- 63	СНз	СНз	CI	OCH3	A	
I - 64 .	СНз	CH ₃	Cl	OCH₃	В	
1- 65	C ₂ H ₅	Н	C 1	ОСН3	A	
I- 66	C 2 H 5	Н	C 1	OCH3	В	
1- 67	C 2 H 5	CH3	Cl	OCH 3	A	
1- 68	C ₂ H ₅	CH ₃	CI	OCH a	В	
I- 6 9	СНз	Н	СНз	ОСНз	A	
I - 70	СНз	Н	СНз	ОСНа	В	
1- 71	CH ₃	CH3	CH3	ОСНз	A	
I- 72	CHa	СНа	CH3	ОСНз	В	

第 1 表(続き)

化合物番号	R 1	R ²	L	М	Z	物性値*
1- 73	C 2 H 5	Н	CH3	OCH 3	Α	
1- 74	C 2 H 5	Н	CH ₃	OCH3	В	
I - 75	C 2 H 5	CH _a	CH ₃	OCH ₃	A	
I- 76	C 2 H 5	CH3	CH3	ОСНз	В	
1- 77	CH a	Н	C 1	OCH 3	В	
1- 78	CH a	Н	Cl	OCH 3	D	
I- 7 9	C ₂ H ₅	Н	CH _s	OCH 3	С	
1- 80	C ₂ H ₅	Н	CH ₃	ОСН з	D	
I - 81	C 2 H 5	Н	C 1	SO ₂ CH ₃	С	[242-245]
I - 82	C ₂ H ₅	Н	C1	C 1	D	[177-179]
I - 83	CH ₃	CH ₃	C1	SO ₂ CH ₃	С	powder
1- 84	C 2 H 5	Н	C 1	Cl	С	[223-224]
I- 85	CH3	Н	C 1	C 1	D	[198-202]
I - 86	CH ₃	CH ₃	C 1	C1	D	[202-203]
I- 87	CH ₃	Н	Cl	SO ₂ CH ₃	D	[189-193]

第 2 表

$$R^{1} - N \longrightarrow R^{2}$$

化合物番号	R'	R ²	R ⁴	L	М	Z	物 性 値*
11- 1	CH ₃	Н	Ts	Cl	CI	A	[154-159]
11- 2	CH ₃	Н	Ts	CI	SO ₂ CH ₃	Α	[155-157]
11- 3	CH3	CH ₃	Ts	Cl	C 1	Α	[160-161] .
II- 4	СНз	CH ₃	SO₂Ph	Cl	SO ₂ CH ₃	A	
11- 5	C 2 H 5	Н	Ts	C 1	CI	A	powder
11- 6	C 2 H 5	Н	SO ₂ Ph	C 1	SO ₂ CH ₃	A	
11- 7	C 2 11 5	CH ₃	SO ₂ Ph	C1	C 1	А	
11-8	C ₂ H ₅	СНз	SO ₂ Ph	C1	SO ₂ CH ₃	Α	
11- 9	CH ₃	Н	CH₂Ph	C1	C1	Α	[111-112.5]
II- 10	CH ₃	Н	CH₂Ph	CI	SO ₂ CH ₃	A	[152-154]
11- 11	СНз	CH3	CH₂Ph	CI	C 1	A	[125-127]
11- 12	CH3	CH3	CH₂Ph	CI	SO ₂ CH ₃	A	[190-193]
11- 13	C ₂ H ₅	Н	CH₂Ph	CI	C1	A	[78. 5-80]
11- 14	C ₂ H ₅	H	CH₂Ph	CI	SO ₂ CH ₃	Α	[133-135]
II- 15	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ Ph	CI	CI	A	[109-110]
11- 16	C ₂ H ₅	CH3	CH₂Ph	CI	SO ₂ CH ₃	A	
11- 17	CH3	Н	CH₂COPh	Cl	C I	A	powder
11- 18	CH ₃	Н	CH₂COPh	Cl	SO ₂ CH ₃	A	
11- 19	CH ₃	CH3	CH₂COPh	CI	C 1	Α	
11- 20	CH3	СНа	CH ₂ COPh	Cl	SO ₂ CH ₃	A	
11- 21	C ₂ H ₅	Н	CH₂COPh	C1	CI	A	

Ts は4-トルエンスルホニル基を表す。 以下同じ

第 2 表(続き)

化合物番号	R¹	R ²	R ⁴	L	М	Z	物 性 値*
11- 22	C 2 H 5	Н	CH2COPh	C1	SO ₂ CH ₃	Λ	
11- 23	C ₂ H ₅	СНз	CH₂COPh	C 1	C1	A	
11- 24	C ₂ H ₅	СНз	CH ₂ COPh	C 1	SO ₂ CH ₃	A	
11- 25	CH3	. II	SO ₂ Ph	CH ₃	C1	A	
11- 26	CH3	Н	SO ₂ Ph	CH3	SO ₂ CH ₃	A	
11- 27	CH ₃	СНз	SO ₂ Ph	CH3	CI	A	
11- 28	СНз	CH ₃	SO ₂ Ph	CH3	SO ₂ CH ₃	A	
11- 29	C ₂ H ₅	Н	SO₂Ph	CH ₃	CI	A	
11- 30	C ₂ H ₅	Н	SO₂Ph	CH3	SO _z CH ₃	A	
11- 31	C ₂ H ₅	CH3	SO ₂ Ph	СНз	C1	A	
11- 32	C 2 H 5	CH ₃	SO ₂ Ph	CH3	SO ₂ CH ₃	A	
11- 33	CH ₃	Н	CH₂Ph	СНз	C 1	A	[79-81]
11- 34	CH ₃	II	CH₂Ph	СНз	SO ₂ CH ₃	A	[113-116]
11- 35	CH ₃	CH3	CH ₂ Ph	СНз	C1	A	
11- 36	CH ₃	CH ₃	CH₂Ph	CH ₃	SO ₂ CH ₃	A	[186-188]
11- 37	C ₂ H ₅	Н	CH₂Ph	CH3	Cl	Λ	
11- 38	C ₂ H ₅	Н	CH₂Ph	СНз	SO ₂ CH ₃	A	powder
11- 39	C ₂ H ₅	CH ₃	CH₂Ph	СНз	C1	A	
11- 40	C 2 H 5	CH3	CH ₂ Ph	СНз	SO ₂ CH ₃	A	
11-41	CH ₃	Н	CH ₂ COPh	CH3	CI	A	
11- 42	CH ₃	Н	CH ₂ COPh	CH _a	SO ₂ CH ₃	A	
11- 43	CH ₃	CH ₃	CH2COPh	СНз	C1	٨	
11- 44	СНз	CH3	CH2COPh	СНз	SO ₂ CH ₃	٨	
11- 45	C 2 H 5	Н	CH₂COPh	CH ₃	CI	A	
11- 46	C ₂ H ₅	Н	CH z COPh	СНз	SO ₂ CH ₃	A	
11- 47	C 2 H 5	CH ₃	CH 2 COPh	CH ₃	CI	A	

第 2 表(続き)

化合物番号	R 1	R ²	R ⁴	L	М	Z	物	性	値	*
11- 48	C ₂ II ₅	CH ₃	CH2COPh	CH ₃	SO ₂ CH ₃	A		•		
11- 49	CH ₃	Н	SO ₂ Ph	ОСНз	C1	A				
11- 50	CH ₃	Н	SO ₂ Ph	OCH3	SO ₂ CH ₃	A				
11- 51	CH ₃	CH3	SO ₂ Ph	OCH3	C 1	Α				
11- 52	CH ₃	СНз	SO₂Ph	0C113	SO ₂ CH ₃	Λ				•
11- 53	C 2 H 5	Н	SO ₂ Ph	OCH 3	C1	Α				
11- 54	C 2 H 5	H	SO ₂ Ph	ОСН з	SO ₂ CH ₃	A				
11- 55	C ₂ H ₅	CH ₃	SO₂Ph	ОСНз	CI	Α				
11- 56	C 2 H 5	CH ₃	SO₂Ph	ОСН з	SO ₂ CH ₃	A				
11- 57	CH ₃	Н	CH ₂ Ph	ОСНз	C1	Α		-		
11- 58	CH3	Н	CH₂Ph	ОСН з	SO ₂ CH ₃	Α				
11- 59	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph	ОСН 3	Cl	A				•
11- 60	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph	ОСНа	SO ₂ CH ₃	A				
li- 61	CH ₃	Н	CH2COPh	ОСНз	CI	A				-
11- 62	CH ₃	Н	CH2COPh	ОСНз	SO ₂ CH ₃	Α				
11- 63	CH ₃	CH ₃	CH2COPh	ОСН з	CI	A				
11- 64	CH ₃	СНз	CH ₂ COPh	ОСНз	SO ₂ CH ₃	A				
11- 65	C ₂ H ₅	Н	CH2COPh	ОСНз	Cl	A				
11- 66	C ₂ H ₅	Н	CH2COPh	ОСНз	SO ₂ CH ₃	A				
11- 67	C 2 H 5	СНз	CH2COPh	.OCH 3	C 1	A		-		
11- 68	C ₂ H ₅	СНз	CH2COPh	ОСН з	SO ₂ CH ₃	A				_,
11- 69	CH3	Н	SO₂Ph	CI	ОСНз	A				
II- 70	СНз	Н	SO ₂ Ph	СН₃	ОСНз	Α				
11- 71	CH3	CH ₃	SO₂Ph	C1	ОСНз	Α				
11- 72	CH ₃	СИз	SO ₂ Ph	CH _a	ОСН з	Α				
11- 73	C 2 H 5	Н	SO ₂ Ph	CI	ОСНз	Α				

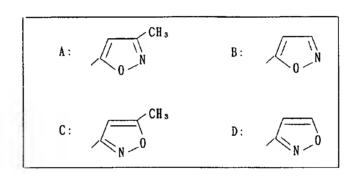
第 2 表(続き)

化合物番号	R¹	R²	R1	L	M	Z	物 性 値*
II- 74	C 2 H 5	Н	SO ₂ Ph	CH ₃	OCH3	Λ	
11- 75	C 2 H 5	CH ₃	SO₂Ph	C1	OCH 3	A	
11- 76	C 2 H 5	CH3	SO ₂ Ph	CH3	OCH3	A	
11- 77	СНз	Н	CII 2 Ph	CI	OCH3	A	[102-103]
11- 78	CH ₃	Н	CH ₂ Ph	CH ₃	OCH3	A	
11- 79	СНз	CH ₃	CH ₂ Ph	Cl	OCH 3	A	
11- 80	СНз	CH ₃	CH ₂ Ph	CH3	OCH 3	Α	
II- 81	C 2 H 5	Н	CH₂Ph	C 1	OCH 3	A	
11- 82	C 2 H 5	Н	CH ₂ Ph	CH ₃	OCH3	A	
11- 83	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ Ph	C 1	OCH3	A	
11- 84	C 2 H 5	СНз	CH₂Ph	CH ₃	OCH 3	A	
11- 85	CH ₃	Н	CH2 COPh	C 1	OCH 3	A	
II- 86	СНз	Н	CH2COPh	СН₃	ОСН 3	Α	
11- 87	СНз	CH 3	CH2COPh	C 1	ОСНа	Α	
11- 88	CH ₃	CH 3	CH2COPh	CH3	OCH 3	A	
11- 89	C 2 H 5	Н	CH2 COPh	C 1	ОСН 3	A	
11- 90	C 2 H 5	Н	CH₂COPh	СНз	OCH3	A	
11- 91	C 2 H 5	СНз	CH₂COPh	CI	OCH 3	A	
11- 92	C 2 H 5	СНз	CH₂COPh	CH3	OCH ₃	A	
11- 93	C 2 H 5	Н	CH ₂ Ph	C 1	C 1	D	[124-127]
11- 94	CH ₃	Н	CH ₂ Ph	C 1	SO ₂ CH ₃	С	[159-160]
II- 95	CH ₃	Н	Cll₂Ph	CI	CI	D	[149-151]
II- 96	СНз	Н	CH ₂ Ph	C1	C1	С	[121-123]

化合物番号	R'	R²	R 4	L	М	Z	物性値*
II- 97	CH ₃	Н	CH2Ph-3-Cl	Cl	C1	A	[95 -97]
II- 98	CH ₃	Н	CH2Ph-4-C1	CI	CI	A	[134-135]
II- 99	CH3	Н	CH ₂ Ph-4-Cl	C 1	SO ₂ CH ₃	٨	[200-201]
II- 100	CH ₃	Н	CH2Ph-3-C1	CI	SO ₂ CH ₃	A	[195-196]

第 2 表(続き)

第 3 表



本発明組成物のもう一つの活性成分である光合成阻害剤は、トウモロコシ、小麦などのイネ科作物に、比較的薬害が小さく、イヌビユ、イチビなどの広葉雑草およびブラックグラスなどのごく一部のイネ科雑草に活性を示す、殺草スペクトラムの狭い薬剤が多いことを特徴とする除草剤である。かかる光合成阻害剤として、例えば、アトラジン、イソプロツロン、シアナジン、クロロトルロン、ベンタゾンおよびアイオキシニルなどを挙げることができる。

本発明除草性組成物を実際に施用する際には、他成分を加えず混合した形で使用できるし、また、農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る形態、すなわち、水和剤, 粒剤, 粉剤, 乳剤, 水溶剤, 懸濁剤, フロアブルなどの形態で使用することもできる。添加剤および担体としては、固型剤を目的とする場合は、大豆粉, 小麦粉などの植物性粉末、珪藻土, 燐灰石, 石こう, タルク, ベントナ

イト、パイロフィライト、クレイなどの鉱物性粉末、安息香酸ソーダ、尿素、芒硝などの有機および無機化合物が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサなどの石油成分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、トリクロロエチレン、メチルイソプチルケトン、鉱物油、植物油、水などを溶剤として使用する。これらの製剤において、均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。

このようにして得られた水和剤、乳剤は、水で所定の濃度に希釈して、懸濁液あるいは乳濁液として、粒剤は、そのまま、雑草の発芽前または発芽後に、散布処理もしくは土壌混和処理される。実際に、本発明除草剤を適用するに当たっては、1へクタール当り有効成分0.1g以上の適当量が施用される。

一般に、個々の活性化合物は、その除草活性にそれぞれ欠点を示す場合が多くあるが、その場合、2種の化合物のそれぞれの活性の単純な合計(期待される値)よりも大きくなる場合に、これを相乗効果という。2種の除草剤の特定の組合せにより期待される活性は、次のようにして計算することができる(ColbyS,R.除草剤の組合せの相乗および拮抗作用反応の計算「Weeds」15巻20~22頁、1967年)。

 $E = (\alpha + \beta) - \alpha \cdot \beta / 100$

α:除草剤AをαKg/hαで処理した時の殺草率

β:除草剤BをbKg/haで処理した時の殺草率

E:除草剤AをaKg/ha、除草剤BをbKg/haで処理した場合の期待される殺草率

すなわち、実際の殺草率が、上記計算値より大きいならば、組合せによる活性 は相乗作用を示すということができる。

次に、本発明の除草性組成物の効果を示す実施例を挙げる。

除草効果は、下記の調査基準に従って調査し、殺草指数で表した。

調査基準

殺	草		率			殺	草	指	数
		0	%					0	
2 0 ~	- 2	9	%					2	
4 0 ~	- 4	9	%					4	
6 0 ~	- 6	9	%					6	
8 0 ~	- 8	9	%					8	
]	0	0	%				1	0	

また、1.3.5.7.9の指数は、各々0と2.2と4.4と6.6と8.8と10の中間の値を示す。

(無処理区の地上部生草重 - 処理区の地上部生草重)

殺草率 (%) = ----×100

無処理区の地上部生草重

実施例 | 茎葉散布処理 |

200cm²のポットに土壌を充塡し、トウモロコシ、アメリカアサガオ、エノコログサの各種子を播き、軽く覆土後、温室内で生育させた。各植物が5~25cmの草丈に生育した時点で、各供試化合物の乳剤を所定の成分量になるように調整し、1000リットル/haの割合で小型噴霧器にて、植物の茎葉部に散布した。3週間後に、作物薬害および雑草の除草効果を、前記調査基準に従って調査し、その結果を第4表に示した。なお、式[I]の供試化合物としては、化合物番号I-2,I-6、1-20を使用した。

第 4 表

化合物	有効成分量 エノコログサ アメリカアサカオ トウモロコシ									
10 0 10	g/ha		期待値	実測値		実測値	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
I - 2		大州胆	粉竹竹旭	天间恒	别时间	天 例 恒	期待値			
+	3 1 + 5 0 0			1 0	5. 2	0	0			
アトラジン	 	 "								
I - 2 +	1 6 + 5 0 0	-		8	3.6	0	0			
7トラジン		7.00								
1 - 6	3 1 +	1 0	6.8	1 0	5. 2	0	0			
7トラジン	500				· · ·					
I - 6 +	1 6 +	1 0	5. 2	8	5. 2	0	0			
プトラジン	5 0 0	1 0	J. 2	U	J. 2	U	U			
I - 2 0	1 6			1 0	7	^	^			
十 アトラジン	2 5 0	_	_	1 0	7.6	0	0			
I - 2 0	8					_				
+ 7トラジン	2 5 0	_	_	1 0	7.0	0	0			
			_							
1 - 2	3 1	1		4		0				
I - 2	16	_		2		0				
I 6	3 1	6		4		0				
			-							
1 - 6	1 6	4		4		0				
					-					
1-20	1 6	_		6		0				
	·									
1 - 2 0	8	_	į	5		0				
	-									
アトラジン	500	2		2		0				
, , , , , ,	J U U	2		۷.		U				

実施例2 茎葉散布処理2

200cm²のポットに土壌を充塡し、ブラックグラス、野生エンバク、ヤエムグラ、小麦の各種子を揺き、軽く覆土後、温室内で生育させた。各植物が5~25cmの草丈に生育した時点で、各供試化合物の乳剤を所定の成分量になるように調整し、1000リットル/haの割合で小型噴霧器にて、植物の茎葉部に散布した。3週間後に、作物薬害および雑草の除草効果を、前記調査基準に従って調査し、その結果を第5表に示した。なお、式[1]の供試化合物としては、化合物番号1-2、1-6、1-20 を使用した。

弗 5 表

化合物	有効	7=	クグラス	H7 H		 			
16.010	成分量				<u> </u>	ヤエ	ムグラ	小	麦
	g/ha	実測値	期待値	実測値	期待値	実測値	期待値	実測値	期待値
I - 2 + イソフロツロシ	6 3 + 5 0 0	9	7. 3	9	3. 7	1 0	9	0	0
1 - 2 + イソプロツロン	3 1 + 5 0 0	9	7. 0	8	1. 9	1 0	8	0	0
I — 6 + イソプロツロン	6 3 + 5 0 0	9	7. 3	1 0	8. 3	1 0	1 0	0	0
I — 6 + לטיט'רע	3 1 + 5 0 0	9	7. 0	1 0	5. 5	9	7	0	0
I — 6 + シアナシン	6 3 + 5 0 0	6	6. 4	1 0	8. 0	1 0	1 0	0	0
I - 6 + シアナシン	3 1 + 5 0 0	6	6. 0	1 0	5. 0	1 0	1 0	0	0
I — 6 + クロロトルロン	63 + 500	1 0	6. 4	1 0	8. 8	-	-	0	0
1 — 6 + クロトルロン	3 1 + 5 0 0	1 0	6. 0	1 0	7. 0		_	0	0
1 – 2 0 + לטלטלנא	3 1 + 5 0 0	1 0	4. 0	10	7. 6		_	1	1
I — 2 0 + לטלטלע	1 6 + 5 0 0	8	4. 0	1 0	6. 8		-	0	0

第 5 表(続き)

化合物	有効	ブラックグラス		野生エンバク		ヤエムグラ		小麦	
	成分量 g/ha	実測値	期待値	実測値	期待値	実測値	期待値	実測値	期待値
I - 2	6 3	1	-	3		9		0	
I - 2	3 1	0		1		8		0	
I - 6	6 3	1		8		8		0	
I — 6	3 1	0		5		7		0	
I — 2 0	3 1	0		7		_		0	
I — 2 0	16	0		6		_		0	
イソプロツロン	500	7		1		0		0	
シアナジン	500	6		0		1 0		0	
クロロトルロン	500	6		4		6		0	

産業上の利用可能性:

第4表,第5表から明らかなように、式[1]で表される化合物に、アトラジン、イソプロツロン、ベンタゾンなどの光合成阻害剤を所定の割合で混合施用すると、各単剤で得られる活性の単純な合計にととまらず、相乗的に殺草効果が発揮され、トウモロコシ、小麦に高い安全性を有し、低薬量で1年草雑草から多年草まで、1回の処理で十分な除草効果が得られる。

本発明の除草性組成物は、トウモロコシ、小麦の雑草の防除用除草剤として適 しており、産業上有用なものである。

請求の範囲

1. 式[I]

$$R^{1} - N \xrightarrow{R^{2}} R^{2} \xrightarrow{M} Z$$

で表されるピラゾール化合物と、光合成阻害剤とを含有することを特徴とする除草剤組成物。

- 2. 光合成阻害剤が、アトラジン、イソプロツロン、シアナジン、クロロトルロン、ベンタゾンおよびアイオキシニルからなる群から選ばれる一種である請求の範囲第1項に記載の除草性組成物。
- 3. Zのヘテロ環基が、 C_{1-4} アルキル基で置換されていてもよいイソオキサゾリル基である請求の範囲第1項または第2項に記載の除草性組成物。



International application No.
PCT/JP97/04816

								
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ A01N43/80, A01N43/70, A01N47/30, A01N43/88, A01N37/40								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
B. FIELDS SEARCHED								
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ A01N43/80, A01N43/70, A01N47/30, A01N43/88, A01N37/40								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT								
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.					
Р, Х	WO, 97/41105, A1 (Nippon Soc November 6, 1997 (06. 11. 97		1-3					
Р, Х	WO, 97/41117, A1 (Nippon Soc November 6, 1997 (06. 11. 97		1-3					
P, X	WO, 97/41118, A1 (Nippon Soc November 6, 1997 (06. 11. 97		1-3					
A	WO, 96/26206, A1 (BASF AG. August 29, 1996 (29. 08. 96) & EP, 811007, A1	.),	1-3					
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.						
"A" documer consider de "L" documer cited to e special re documer means "P" documer the priori	categories of cited documents: at defining the general state of the art which is not deted to be of particular relevance ocument but published on or after the international filing date at which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other eason (as specified) at referring to an oral disclosure, use, exhibition or other at published prior to the international filing date but later than ity date claimed ctual completion of the international search at 18, 1998 (18.03.98)	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the chaimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report March 31, 1998 (31.03.98)						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer						
Facsimile No) .	Telephone No.						

発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° A01N43/80, A01N43/70, A01N47/30, A01N43/88. A01N37/40

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl A01N43/80, A01N43/70, A01N47/30, A01N43/88, A01N37/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献							
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号					
Р, Х	WO, 97/41105, A1 (日本曹達株式会社) 6.11 月.1997 (06.11.97) (ファミリーなし)	1 – 3					
Р, Х	WO, 97/41117, A1 (日本曹達株式会社) 6.11 月.1997 (06.11.97) (ファミリーなし)	1 – 3					
P, X	WO, 97/41118, A1 (日本曹達株式会社) 6.11 月.1997 (06.11.97) (ファミリーなし)	1 – 3					
A	WO, 96/26206, A1 (BASF AG.) 29. 8月. 1996 (29. 08. 96) & EP, 811007, A 1	1 – 3					

C欄の続きにも文献が列挙されている。

| パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公安された文献であって もの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

31.03.98 国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 18.03.98 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 H 9450 日本国特許庁(ISA/JP) 脇村 善一 印 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号